

SÉRIE A, N° 113

N° d'ORDRE :

134

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

PAR

E. VOSS

1^{re} THÈSE. — RECHERCHE SUR L'EFFUSION DE QUELQUES VAPEURS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le *12* juillet 1923 devant la Commission d'examen.

MM. URBAIN *Président.*

J. PERRIN }
M. DEBIERNE } *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1923

SÉRIE A, N° 113

N° D'ORDRE :

134

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

PAR

E. VOSS

1^{re} THÈSE. — RECHERCHE SUR L'EFFUSION DE QUELQUES VAPEURS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 12 juillet 1923 devant la Commission d'examen.

MM. URBAIN..... *Président.*

J. PERRIN..... }
M. DEBIERNE } *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1923

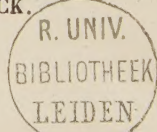
FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

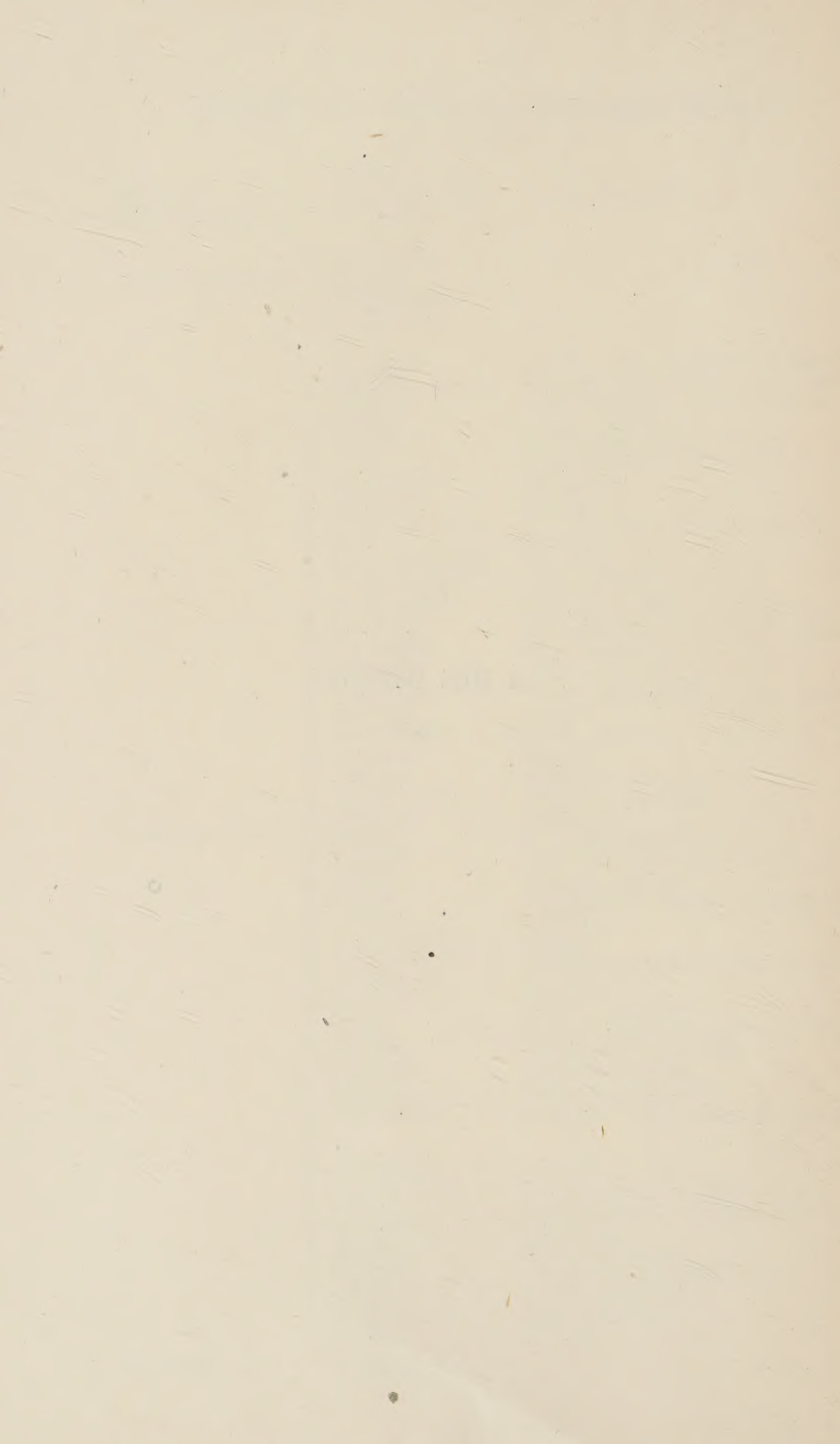
Doyen..... MOLLIARD, *Prof.*... Physiologie végétale.
Doyen honoraire.... P. APPELL.

Profess. honoraires.. } P. PUISEUX.
 VÉLAIN.
 BOUSSINESQ.
 G. PRUVOT.

	E. PICARD.....	Analyse supér. et algèbre supérieure.
	KOENIGS.....	Mécanique physique et expérimentale.
	GOURSAT.....	Calcul différentiel et calcul intégral.
	HALLER.....	Chimie organique.
	JOANNIS.....	Chimie (Enseignement P. C. N.).
	JANET.....	Electrotechnique générale.
	WALLERANT.....	Minéralogie.
	ANDOYER.....	Astronomie.
	PAINLEVÉ.....	Mécanique anal. et mécan. céleste.
	HAUG.....	Géologie.
	H. LE CHATELIER.....	Chimie générale.
	G. BERTRAND.....	Chimie biologique.
	M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale et radioactivité.
	CAULLERY.....	Zoologie (Evolution des êtres organisés).
	C. CHABRIÉ.....	Chimie appliquée.
	G. URBAIN.....	Chimie minérale.
	EMILE BOREL.....	Calcul des probabilités et phys. mathém.
	MARCHIS.....	Aviation.
	JEAN PERRIN.....	Chimie physique.
	ABRAHAM.....	Physique.
	CARTAN.....	Mécanique rationnelle.
	Cl. GUICHARD.....	Géométrie supérieure.
<i>Professeurs</i>	LAPICQUE.....	Physiologie.
	GENTIL.....	Géographie physique.
	VESSIOT.....	Théorie des groupes et calc. des variat.
	COTTON.....	Physique générale.
	DRACH.....	Application de l'analyse à la géométrie.
	C. FABRY.....	Physique.
	CHARLES PÉREZ.....	Zoologie.
	LÉON BERTRAND.....	Géologie appliquée et géolog. régionale.
	DANGEARD.....	Botanique.
	LESPIEAU.....	Théories chimiques.
	LEDUC.....	Physique théorique et phys. céleste.
	MONTEL.....	Mathématiques générales.
	MAURAIN.....	Physique du Globe.
	RABAUD.....	Biologie expérimentale.
	WINTREBERT.....	Anatomie et physiologie comparées.
	HEROUARD.....	Zoologie.
	RÉMY PERRIER.....	Zoologie (Enseignement P. C. N.).
	SAGNAC.....	Physique théorique et physique céleste.
	PORTIER.....	Physiologie.
	BLAISE.....	Chimie organique.
	PÉCHARD.....	Chimie (Enseignement P. C. N.).
	AUGER.....	Chimie analytique.
	M. GUICHARD.....	Chimie minérale.
	GUILLET.....	Physique.
<i>Secrétaire</i>	D. TOMBECK.	



A MES PARENTS



A MONSIEUR JEAN PERRIN

MEMBRE DE L'INSTITUT



Digitized by the Internet Archive
in 2026

RECHERCHE SUR L'EFFUSION DE QUELQUES VAPEURS

Par E. VOSS

INTRODUCTION

Ce mémoire a pour but, d'exposer quelques recherches expérimentales sur l'effusion des vapeurs à travers de petites ouvertures.

Nous commençons par indiquer dans le premier chapitre les résultats des travaux effectués antérieurement sur ce sujet. On trouvera dans le deuxième chapitre, la description du dispositif expérimental que nous avons employé, et l'on verra dans le troisième à quelles méthodes nous avons eu recours pour obtenir de petits trous en paroi mince et pour mesurer leur surface. Les quatrième, cinquième, sixième et septième chapitres sont consacrés respectivement à des expériences sur les vapeurs de quatre liquides, l'eau, le benzène, le tétrachlorure de carbone et le benzène monochloré. Un huitième chapitre contient enfin une comparaison et une discussion des résultats obtenus, et les conclusions auxquelles ils conduisent.

C'est pour moi un devoir agréable de remercier M. Jean Perrin qui a bien voulu attirer mon attention sur ce sujet de recherches, m'accueillir dans son laboratoire, et me guider de ses conseils.

Je remercie vivement M. Levaillant de l'aide précieuse qu'il m'a apportée dans la rédaction de ce mémoire.

CHAPITRE PREMIER

Premières recherches. — L'écoulement des gaz par des orifices a été étudié, dès 1839, par de Vennart et Wantzel ⁽¹⁾ dans un excellent travail où ils exposent leurs résultats expérimentaux et les traduisent en formules. Depuis cette époque la question a été très souvent reprise pour les gaz et pour les vapeurs, soit au point de vue expérimental, soit au point de vue théorique. Citons en particulier le mémoire publié par Hugoniot ⁽²⁾ en 1886.

Complication du problème. — Disons de suite que le problème est très compliqué et qu'une formule ne saurait s'appliquer à tous les cas. Supposons pour simplifier que l'écoulement s'effectue en régime permanent, c'est-à-dire que la pression soit maintenue constante de chaque côté de la paroi, le gaz en se détendant à travers l'orifice subit un changement d'énergie interne, dont l'équivalent en chaleur est emprunté au gaz lui-même ou au milieu extérieur. On peut alors distinguer deux cas limites :

1° L'écoulement s'effectue assez lentement pour que le milieu extérieur ait le temps de fournir la chaleur nécessaire et que la température reste constante. La vitesse d'écoulement à la sortie de l'orifice est :

$$U_i = \sqrt{2 \frac{p_1}{\delta_1} \log_e \frac{p_1}{p_2}} \quad (\text{Napier}) \quad (3)$$

le gaz, de masse spécifique δ_1 sous la pression p_1 passant de la pression p_1 à la pression p_2 . La masse G_i de gaz qui, pendant le temps τ traverse une ouverture de surface A a pour expression :

$$G_i = \delta_2 A \tau \sqrt{2 \frac{p_1}{\delta_1} \log_e \frac{p_1}{p_2}}$$

δ_2 masse spécifique du gaz sous la pression p_2 .

(1) *Jour. de l'Ecole Polytechnique*, t. XV, 27^e cah. (1839).

(2) *Compt. rend.*, 102, p. 1545 (1886).

(3) *Engineer* (1867).

(4) Dans cet exposé on néglige la contraction du jet.

Comme :

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{\delta_1}{\delta_2}$$

$$G_i = A\tau\delta_1 \frac{p_2}{p_1} \sqrt{2 \frac{p_1}{\delta_1} \log_e \frac{p_1}{p_2}}$$

D'après cette formule la vitesse d'écoulement dans le vide devrait être infinie, mais il résulte des expériences que, pour une valeur constante de p_1 , il existe une valeur p de p_2 à partir de laquelle on ne gagne plus rien à diminuer cette pression p_2 la vitesse d'écoulement restant constante pour toute valeur de p_2 inférieur à p .

Nous devons à Hugoniot ⁽¹⁾ l'établissement de la formule :

$$p = p_1 \sqrt{e} \text{ (} e \text{ base des logarithmes népériens)}$$

qui fournit cette pression limite. Pour cette pression les formules précédentes deviennent :

Maximum de la vitesse d'écoulement :

$$U_i = \sqrt{\frac{p_1}{\delta_1}}$$

Masse de gaz effusée pendant le temps τ :

$$G_i = \frac{A\tau\delta_1}{\sqrt{e}} \sqrt{\frac{p_1}{\delta_1}}$$

2° L'écoulement a lieu si rapidement qu'il ne se produit aucun échange de chaleur entre le gaz et le milieu extérieur, de sorte que son état varie adiabatiquement. On a pour la vitesse d'écoulement :

$$U_a = \sqrt{\frac{2k}{k+1} \frac{p_1}{\delta_1} \left(p_1^{\frac{k-1}{k}} - p_2^{\frac{k-1}{k}} \right)}$$

(de Vennart et Wantzel) ⁽²⁾ avec $k = \frac{C}{c}$ rapport chaleurs spécifiques du gaz à pression constante et à volume constant. La

⁽¹⁾ *Compt. rend.*, 102, p. 1545 (1886).

⁽²⁾ *Jour. de l'Ecole Polytechnique*, t. XV, 27^e cah. (1839).

masse de gaz qui, pendant le temps τ traverse une ouverture de surface A est :

$$G_a = A\tau\delta_2 U \text{ et puisque } \frac{p_1}{p_2} = \left(\frac{\delta_1}{\delta_2}\right)^k$$

$$G_a = A\tau\delta_1 \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{1}{k}} U$$

Comme dans le premier cas, la vitesse d'écoulement atteint ici un maximum pour une valeur particulière p de p_2 .

$$p = p_1 \left(\frac{2}{k+1}\right)^{\frac{k}{k-1}}$$

ce qui conduit aux expressions :

Vitesse maximum de l'écoulement :

$$U_a = \sqrt{\frac{2k}{k+1} \frac{p_1}{\delta_1}}$$

et masse de gaz effusée pendant le temps τ :

$$G_a = A\tau\delta_1 \left(\frac{2}{k+1}\right)^{\frac{1}{k-1}} \sqrt{\frac{2k}{k+1} \frac{p_1}{\delta_1}}$$

Emden ⁽¹⁾ a montré que la vitesse maximum d'écoulement, dans le cas d'une effusion adiabatique, est égale à la vitesse de propagation du son dans le gaz, c'est-à-dire à la vitesse avec laquelle une onde de pression peut se déplacer dans ce gaz. C'est qu'en effet la vitesse d'écoulement ne peut croître à partir du moment où aucune dépression ne peut remonter le courant gazeux.

Loi de Graham. — Enfin Graham ⁽²⁾, puis Bunsen ⁽³⁾, ont mesuré les durées d'effusion à travers une ouverture très fine, du même volume de différents gaz, placés dans les mêmes conditions. Ils ont trouvé que les durées d'effusion

⁽¹⁾ *Wied. Ann.*, 69, pp. 264, 426 et 453 (1899).

⁽²⁾ *Phil. Trans.*, 4, p. 573 (1846).

⁽³⁾ BUNSEN, *Gasometric. Methoden*, Braunschweig, 1857.

θ_1 et θ_2 de deux gaz, sont reliées par la formule aujourd'hui devenue classique :

$$\frac{\theta_1}{\theta_2} = \sqrt{\frac{\delta_1}{\delta_2}}$$

Recherches récentes. — Donnan (¹), en opérant sur l'hélium et l'argon a obtenu des écarts de quelques pour cent à cette loi de Graham.

On peut se demander quelle est l'influence de la température sur la vitesse de l'écoulement. C'est ce qu'Emich (²) a cherché à étudier jusqu'à des températures élevées. D'après ses résultats, la vitesse d'écoulement est proportionnelle à la racine carrée de la température absolue.

Dans des expériences d'effusion à de très basses pressions Debierne (³) a montré d'autre part que, dans l'effusion d'un mélange de gaz, chaque gaz effuse comme s'il était seul.

Formule relative à l'effusion moléculaire. — Des recherches de Knudsen (⁴) il résulte qu'à de très basses pressions la nature de l'effusion est profondément modifiée, le mouvement individuel des molécules l'emportant alors sur le mouvement d'ensemble du milieu gazeux. Voyez donc quelle formule s'appliquera à cette effusion moléculaire.

Clausius calculant le nombre des molécules d'un gaz, qui, en un temps τ viennent frapper une surface donnée A arrive (⁵) à l'expression suivante :

$$N = \frac{n\Omega A\tau}{4v}$$

v volume total du gaz.

n nombre total de ses molécules.

Ω vitesse moléculaire moyenne.

(¹) *Phil. Mag.*, (3), 49, p. 423 (1900).

(²) *Wiener Ber.*, 112, p. 931 (1903).

(³) *Compt. rend.*, 150, p. 1740 (1910).

(⁴) *Ann. der Physik.*, 4, 28, p. 999 (1909).

(⁵) Soit une enceinte contenant un très grand nombre de molécules gazeuses qui se déplacent en tous sens, de telle sorte qu'il

On en déduit leur masse :

$$G_m = \frac{1}{4} \frac{nm}{v} \Omega A \tau$$

m masse d'une molécule.

Considérons un même gaz maintenu à des pressions différentes p_1 et p_2 de part et d'autre d'une paroi percée d'une petite ouverture.

Il y ait la même probabilité pour toutes les directions. Le nombre de molécules dont la vitesse forme avec une perpendiculaire à la surface un angle compris entre φ et $\varphi + d\varphi$ est :

$$dn_\varphi = \frac{n}{2} \sin \varphi d\varphi$$

(n nombre total des molécules).

Parmi ces dn_φ molécules, il y en a dont la projection de la vitesse sur la surface considérée forme avec une droite de référence tracée sur cette surface un angle compris entre ψ et $\psi + d\psi$. Leur nombre est :

$$dn_{\varphi\psi} = dn_\varphi \frac{\psi}{2\pi} d\psi = \frac{n}{4\pi} \psi \sin \varphi d\varphi d\psi$$

La vitesse moyenne avec laquelle ces $dn_{\varphi\psi}$ molécules s'approchent de la surface est $\Omega \cos \varphi$, si Ω désigne la vitesse moyenne de toutes les molécules. Le nombre de celles qui heurtent la surface A pendant le temps τ est :

$$\frac{dn_{\varphi\psi}}{v} \Omega A \tau \cos \varphi = \frac{n}{4\pi v} \psi \sin \varphi \cos \varphi d\varphi d\psi$$

(v volume total de l'enceinte).

En intégrant pour toutes les directions, on arrive au nombre total N des molécules qui en un temps τ heurtent la surface A .

$$N = \frac{n\Omega A \tau}{4\pi v} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \int_0^{2\pi} \psi \sin \varphi \cos \varphi d\varphi d\psi$$

ou $N = \frac{n\Omega A \tau}{4v}$

Leur masse est :

$$G_m = \frac{nm}{4v} \Omega A \tau = \frac{1}{4} \delta \Omega A \tau$$

(m masse d'une molécule).

(δ masse spécifique du gaz).

La quantité de gaz qui, en un temps τ traverse l'ouverture est :

$$G_m = \frac{1}{4} \Omega A \tau (\delta_1 - \delta_2)$$

Comme $\delta_1 = p_1 \delta$ et $\delta_2 = p_2 \delta$ en appelant δ la masse spécifique du gaz sous une pression de 1 dyne par cm^2 , la formule relative à l'écoulement moléculaire prend la forme :

$$G_m = \frac{1}{4} \Omega A \tau \delta (p_1 - p_2)$$

Recherches de Knudsen. — Les recherches de Knudsen⁽¹⁾ vérifient cette formule. Il a été le premier à mesurer la surface des ouvertures microscopiques par lesquelles il faisait effuser les gaz. Ses observations ont porté sur l'oxygène, l'hydrogène et le gaz carbonique. Elles montrent que, aux erreurs expérimentales près, la formule précédente représente bien le phénomène, à condition que le rapport entre le diamètre de l'ouverture et le libre parcours moyen du gaz (à la pression moyenne des récipients) soit assez petit (inférieur à 0,1). Si ce rapport devient de l'ordre d'au moins 30 ou 40, l'effusion correspond au contraire à la formule donnée plus haut pour l'écoulement isothermique. Entre ces deux limites l'effusion ne correspond ni à la formule de l'effusion moléculaire, ni à celle de l'écoulement isothermique.

Dans un travail ultérieur⁽²⁾ Knudsen a utilisé la formule de l'effusion moléculaire pour déterminer la tension de vapeur du mercure entre 0° et 40°. Il semble résulter de ses expériences que cette formule est applicable à la vapeur de mercure et même dans un domaine plus étendu que pour l'oxygène⁽³⁾.

(1) *Ann. der Physik.*, (4), 28, p. 999 (1909).

(2) *Ann. der Physik.*, (4), 29, p. 179 (1909).

(3) J'avais déjà entrepris mes recherches depuis un an et demi quand j'ai eu connaissance de ces travaux de Knudsen, qui ne sont que très imparfaitement indiqués dans la littérature.

CHAPITRE II

Dispositif expérimental employé.

Principe général des expériences. — Le principe général des expériences dont les résultats sont exposés dans ce mémoire est le suivant.

Deux récipients A et B, dans lesquels on a fait le vide, sont séparés par une paroi très mince portant une ou plusieurs petites ouvertures. Le récipient A est plongé dans un bain à température constante et maintenu entre 0 et 40 degrés, tandis qu'un mélange réfrigérant entretient une très basse température dans le récipient B.

Si l'on introduit un liquide dans A, une partie du liquide s'évaporerait jusqu'à ce que la pression devienne égale à la tension de vapeur du liquide à la température du bain.

La pression dans le récipient B étant sensiblement nulle, une effusion commence. A cause de cette effusion, la phase gazeuse dans le récipient A, perd un certain nombre de ses molécules, mais le déficit est aussitôt comblé par l'évaporation d'un nombre correspondant de molécules de la phase liquide. La pression augmente dans le récipient B, mais comme il est à très basse température, la limite de saturation est rapidement atteinte. A ce moment la condensation commence et la pression cesse de croître.

De cette façon une effusion en régime permanent se poursuit jusqu'à ce qu'il n'y ait sensiblement plus de liquide dans le récipient A.

Si l'on peut, sans perte de substance, peser le liquide provenant de la condensation des vapeurs, on pourra évaluer les quantités de vapeur qui auront traversé les ouvertures.

Description de l'appareil d'effusion employé. — La figure 1 représente l'appareil d'effusion que nous avons

employé. Entièrement construit en verre Pyrex, il se compose de trois parties principales reliées par des rodages plans ou coniques :

- 1° L'appareil d'effusion proprement dit ;
- 2° L'ampoule de condensation ;
- 3° Le tube de connexion.

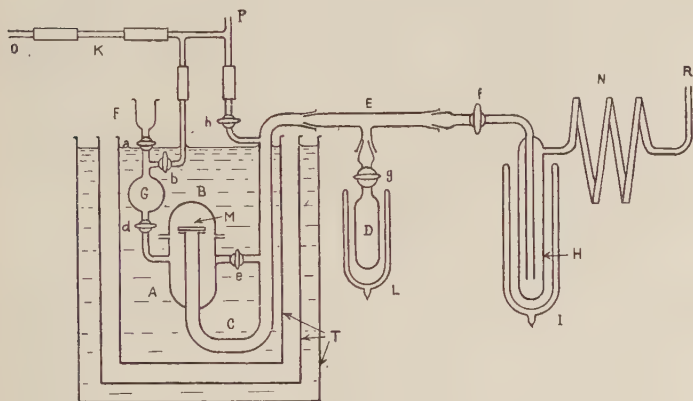


Fig. 1.

1° L'effusion a lieu dans un récipient cylindrique A fermé pendant les expériences par un couvercle B en forme de cloche. Les deux pièces A et B s'ajustent l'une sur l'autre au moyen d'un rodage circulaire plan.

Une branche du tube C en U, soudée intérieurement au récipient A, se termine aussi par un rodage plan. Une grille métallique M mastiquée sur ce rodage sert de support à une mince lame de celluloïd percée d'ouvertures très fines ⁽¹⁾. Le robinet *e* permet d'égaliser la pression sur les deux faces de cette lame.

L'entonnoir F, le réservoir G et les robinets *a* et *d* servent à introduire du liquide dans le récipient A.

(1) Les lames minces ont été obtenues et les ouvertures pratiquées par une méthode décrite dans le chapitre III.

On peut par le tube capillaire K et en manœuvrant les robinets *b* et *h*, faire un vide grossier dans l'appareil ou laisser rentrer l'air lentement. Le tube P communique avec un manomètre barométrique.

2° L'ampoule de condensation D est munie d'un robinet *g* à large voie et d'un rodage conique.

3° Le tube E en forme de T établit la connexion entre le tube C, l'ampoule D et les pompes à vide soudées au tube R.

Entre les tubes E et R se trouve interposé un robinet *f* à large voie, un tube réfrigérant H et une hélice de verre N. Cette dernière formant joint très flexible permettait de retirer le tube E sans déplacer ni l'appareil d'effusion ni les pompes et sans avoir recours à du caoutchouc.

L et I sont deux vases de Dewar.

Le vide est fait au moyen d'une pompe Gaede accompagnée d'une pompe à huile. Sa mesure s'effectue par une jauge de Mac Leod.

L'appareil d'effusion proprement dit est plongé dans un bain à température constante muni d'un puissant agitateur et d'un régulateur à toluène qui, par l'intermédiaire d'un relai, ouvre et ferme le circuit d'un système de chauffage électrique.

Pour permettre de travailler à des températures inférieures à celle du laboratoire et pour donner au thermostat la même sensibilité à toutes les températures, on a employé un modèle à trois parois. On pouvait entre les deux parois externes faire circuler de l'eau à température convenable ou introduire un mélange réfrigérant.

On arrivait alors à des températures constantes au 1/100 de degré près.

L'appareil était, après chaque expérience, entièrement démonté et soigneusement nettoyé. La graisse nécessaire aux rodages (mélange de vaseline, paraffine et caoutchouc) avait été débarrassée de ses matières volatiles par un chauffage prolongé dans le vide.

La grille supportant la membrane était mastiquée au Golaz ; dans les expériences sur des vapeurs organiques on protégeait ce mastic par une mince couche de vernis. L'expérience finie, on retirait la grille, sans danger pour la lame, à l'aide d'un fer à souder légèrement chauffé.

Préparation d'une expérience. — Il fallait d'abord faire le vide. La lame mince ne pouvant résister à de grandes différences de pression, il était important que le vide se fît très lentement afin que les pressions aient le temps de s'égaliser dans l'appareil. Or les pompes employées ne se prêtaient pas bien à un vide aussi lent. Voici donc comme l'on procédait. Ayant ouvert tous les robinets sauf *a* et *f*, on faisait un vide grossier avec une pompe à huile. Le tube capillaire K offrait à l'écoulement une résistance assez grande pour que la lame n'éclate pas.

Quand le manomètre barométrique relié à P marquait une pression de 1 ou 2 mm. de mercure, on mettait en marche la pompe Gaede et sa pompe à huile, on fermait les robinets *b* et *h* et l'on ouvrait le robinet *f*. Un vide très poussé se faisait par le tube R ; après une heure ou deux la jauge indiquait une pression inférieure à 2×10^{-6} cm. de mercure (1). On laissait encore marcher les pompes pendant quatre ou cinq heures pour obtenir une distribution uniforme de la pression. Afin de voir de quelle façon l'appareil tenait le vide, on l'abandonnait à lui-même pendant la nuit, après l'avoir séparé des pompes. On prenait ensuite la pression à la jauge.

Si l'on trouvait une valeur supérieure à 5×10^{-5} cm. de

(1) La jauge avait des dimensions telles qu'on pouvait facilement mesurer une pression de 2×10^{-6} cm. de mercure, mais comme une jauge ne mesure que la pression partielle des gaz non condensables, il faut aux valeurs observées, ajouter les tensions de vapeur de mercure et des graisses employées. Si la jauge donne une valeur erronée de la pression totale réelle, elle fournit au contraire une bonne appréciation des quantités de gaz dégagées par les parois ou entrées dans l'appareil par des fuites.

mercure, l'on démontait l'appareil, on le nettoyait et l'on graissait à nouveau les rodages. S'il avait au contraire tenu le vide d'une façon satisfaisante, l'on remplissait le vase Dewar I d'un mélange de neige carbonique et d'acétone, et l'on recommençait à faire le vide à la pompe Gaede.

L'on préparait le bain à température constante, l'on fermait le robinet *d*, et l'on introduisait le liquide à examiner dans le réservoir G par l'entonnoir F et de manière qu'aucune trace d'air ne pût entrer en même temps. Immédiatement avant cette introduction, le liquide avait été soumis à une ébullition dans le vide pour en extraire tous les gaz dissous.

Quand le liquide avait atteint dans G la température du bain, l'on fermait les robinets *e* et *f* et l'on remplissait le vase Dewar L de neige carbonique et d'acétone.

Marche et fin d'une expérience. — On ouvrait le robinet *d*, le liquide coulait dans le récipient A, on laissait l'effusion s'opérer pendant un temps compris entre 6 et 14 heures et l'on fermait le robinet *g* quand il s'était condensé environ un gramme de vapeur.

Le temps écoulé entre l'ouverture du robinet *d* et la fermeture du robinet *g* pouvait être mesuré facilement avec la précision d'une demi-minute, c'est-à-dire avec une erreur inférieure à 0,2 o/o. Dès que l'on avait fermé le robinet *g*, on remplissait d'air le reste de l'appareil, en ouvrant *h*. Le tube capillaire K assurait une rentrée lente. Quand le manomètre barométrique en communication avec le tube P indiquait une pression à peu près égale à la tension de vapeur du liquide dans le récipient A, l'on ouvrait les robinets *b*, *d* et *e*, pour égaliser la pression sur les deux faces de la lame. Afin d'éviter autant que possible une condensation dans le col de l'ampoule D, on prenait la précaution de ne pas ouvrir les robinets *b*, *d* et *e* en même temps que *h*. La pression atmosphérique atteinte, on pouvait retirer l'ampoule D, la nettoyer et débarrasser le rodage conique de la plus grande partie des graisses adhérentes. On séchait l'ampoule

dans le vide (pour enlever tout le liquide condensé dans le col pendant l'admission d'air dans l'appareil d'effusion), on lui laissait prendre la température de la salle, et on la pesait.

L'ampoule retirée de la balance et séchée intérieurement par un courant d'air était ensuite placée dans un dessiccateur à vide. On la rinçait plusieurs fois avec de l'air sec, puis on la pesait de nouveau à la température de la salle. Les séchages et pesées étaient répétés jusqu'à poids constant.

Soit W_1 et W_2 , les résultats des deux pesées (réduites à 0° et à la pression normale), la quantité de vapeur condensée (G) est donnée par l'expression :

$$G = W_1 - W_2 + Va$$

V étant le volume intérieur de l'ampoule (l'espace au-dessus du robinet non compris), et a la masse spécifique de l'air sec à la température et à la pression de la deuxième pesée. On déterminait V par un jaugeage à l'eau.

CHAPITRE III

Manière d'obtenir de petites ouvertures en paroi mince, et mesure de leur surface.

Expérience de Donnan ⁽¹⁾. — Pour effectuer ses recherches sur l'argon ou l'hélium Donnan perçait avec une aiguille dans des feuilles de platine de petits trous de l'ordre de 2×10^{-3} cm.

Il étalonnait ces ouvertures avec l'oxygène et avec l'hydrogène et trouvait que les durées d'effusion observées pour ces deux gaz s'écartaient un peu des valeurs calculées par la loi de Graham (proportionnalité du temps d'effusion à la

⁽¹⁾ *Phil. Mag.*, (3), 49, p. 433 (1900).

racine carrée du poids moléculaire). Donnan attribue ces écarts à la viscosité et substitue alors à l'expression

$$t = k_1 \sqrt{\delta}$$

la formule plus compliquée

$$t = k_2 \sqrt{\delta} + k_3 \mu$$

t durée d'effusion, δ masse spécifique du gaz, μ sa viscosité, k_2 et k_3 constantes caractéristiques pour chaque ouverture.

Les expériences montrent aussi que l'influence de la viscosité augmente à mesure que les dimensions de l'ouverture diminuent. Ceci correspond très bien au fait connu que cette influence est fonction du quotient du diamètre de l'ouverture par l'épaisseur de la paroi, sauf lorsque cette épaisseur devient négligeable vis-à-vis du libre parcours moyen des molécules.

Dans ces expériences le diamètre d'ouverture et l'épaisseur de la paroi étaient du même ordre 0,0025 cm. environ, c'est-à-dire 100 ou 200 fois plus grands que le libre parcours moyen de l'oxygène aux pressions utilisées.

Lames employées. — Pour éviter d'avoir à ajouter un terme de correction tenant compte de la viscosité, il nous a semblé préférable d'opérer avec des lames plus minces. Il eût été difficile de se procurer des feuilles métalliques d'épaisseur assez faible, exemptes de trous et de fissures microscopiques. J'ai donc porté mon attention sur des lames en celluloïd extrêmement minces utilisées par M. Holweck dans ses recherches récentes sur les rayons X⁽¹⁾.

J'ai obtenu mes lames comme il suit : On part d'une solution de celluloïd dans un mélange à parties égales d'éther et d'alcool absolu. On introduit 0,4 cm³ de cette solution à l'intérieur d'un anneau de fer plat flottant sur du mercure très

(1) Je suis heureux de remercier ici M. Holweck qui a bien voulu me faire profiter de son expérience et de ses conseils en cette matière.

propre. On s'est servi d'un anneau de 5 cm. de diamètre intérieur et de 8,5 cm. de diamètre extérieur. Après évaporation du solvant, il reste une membrane fixée à l'anneau.

Le celluloid avec lequel on a fait la solution avait été récemment fabriqué et titrait un degré de nitration élevé.

Les lames ainsi préparées présentaient à la lumière réfléchie une série d'anneaux d'interférences. On voyait au centre une tache verte uniforme de 2,5 cm. de diamètre environ, entourée d'anneaux colorés dont la largeur allait en décroissant rapidement vers les bords. A partir de 5 mm. du bord de l'anneau on n'observait plus de colorations.

Examinée au microscope (par transmission) la lame paraissait invisible; sa présence n'était révélée que par des grains de poussière. En prenant des précautions spéciales pour éviter toute poussière soit dans la solution de celluloid, soit sur la surface du mercure, on a pu préparer des lames paraissant entièrement invisibles.

De telles lames avaient à l'endroit de la tache verte une épaisseur de l'ordre de 2×10^{-5} cm. (mesurée par une méthode analogue à celle employée par M. Jean Perrin à propos des lames de savon).

On a pu obtenir des lames plus minces encore en employant moins de 0,4 cm³ de solution. Elles présentaient au centre une tache grise sur fond incolore. L'épaisseur correspondante était inférieure à $0,8 \times 10^{-5}$ cm. Mais elles n'étaient pas assez résistantes pour supporter le traitement ultérieur.

Percement des ouvertures. — On a essayé sans succès de les percer comme Donnan avec une aiguille. Le celluloid est en effet beaucoup moins malléable que le platine (au moins aux températures ordinaires). Sous la pression de l'aiguille le celluloid éclate en donnant un certain nombre de fissures, on n'obtient pas d'ouvertures à bords nets, de surface mesurable.

On a aussi tenté de former des lames autour d'un cheveu fin plongé dans le mercure; le cheveu une fois enlevé, on

trouvait un trou d'environ 0,001 cm. de diamètre, les bords de ce trou étant beaucoup plus épais que le reste de la lame, ce qui peut s'expliquer par double action capillaire (le cheveu étant mouillé par la solution de cellulöid et ne l'étant pas par le mercure).

Des essais avec une aiguille chauffée ont donné des trous parfaitement ronds mais de trop grand diamètre (0,01 cm. au moins).

Ce succès partiel nous a conduit à substituer à la brûlure par la chaleur la corrosion par des gouttelettes liquides, les solutions concentrées des acides et des bases fortes attaquant le cellulöid en creusant des trous à bords nets. On s'est arrêté à l'acide sulfurique qui présente les avantages suivants :

1° A cause de sa grande tension superficielle il forme des gouttelettes presque exactement sphériques.

2° L'acide supporte un chauffage prolongé sans rien perdre de ses propriétés corrosives.

Deux méthodes se présentaient pour produire les petites gouttes d'acide sulfurique nécessaires :

1° Quand on chauffe fortement de l'acide sulfurique, les vapeurs dégagées contiennent de minuscules gouttelettes qui peuvent être projetées facilement sur la lame par soufflage.

2° Un violent courant d'air envoyé dans un vaporisateur approprié et rempli d'acide fournit une pluie fine.

Les deux méthodes donnaient de bons résultats mais notre choix s'est porté sur la deuxième parce qu'elle permet beaucoup plus facilement de régler la densité de la pluie et la grosseur des gouttelettes.

Voici le procédé.

Un vaporisateur placé au fond d'une tour étroite de deux mètres de hauteur est mis en jeu par de l'air comprimé. Au bout de quelques secondes on arrête le vaporisateur, la tour est remplie d'une pluie de fines gouttelettes qui tombent lentement et avec des vitesses différentes suivant leur dia-

mètre. Une séparation s'effectue. Les plus petites restent le plus longtemps en suspension.

Quelques essais préliminaires permettaient de prévoir combien de temps il faudrait attendre pour obtenir des gouttelettes convenables, et combien de temps aussi il faudrait exposer la lame pour qu'elle recueille un nombre déterminé de gouttelettes.

La lame de celluloïd était, après la formation de la pluie, couverte d'une plaque de verre et introduite ainsi dans le fond de la tour. On la découvrait au moment opportun et pendant un temps suffisant.

La lame se trouvait alors recouverte de gouttelettes qui finissaient par la traverser.

Le celluloïd étant beaucoup plus attaquable à chaud qu'à froid par l'acide sulfurique, on chauffait la lame après le dépôt de gouttelettes, mais on n'aurait pu le faire dans une étuve sans que la lame éclatât; on la plaçait donc sur du mercure en assez grand volume contenu dans une cuve couverte qu'on chauffait jusqu'à 60° seulement. L'on assurait ainsi une grande uniformité de température. La lame retirée de la surface du mercure était ensuite lavée à l'eau puis séchée.

Sélection des lames. — Parmi les lames ainsi traitées, quelques-unes seulement pouvaient servir pour les expériences d'effusion.

Un très grand nombre portaient, outre des ouvertures de diamètre convenable, de grands trous qui les rendaient inutilisables. D'autres présentaient des trous qui empiétaient les uns sur les autres de façon à former des ovales ou des 8. Il arrivait aussi que l'acide n'ayant pu qu'entamer la lame formait des ouvertures irrégulières ou des parties de plus faible épaisseur.

On avait d'ailleurs quelque difficulté à distinguer ces parties amincies des trous véritables. La présence d'une ouverture ne se trahissait que par la réflexion de la lumière sur les bords, et le même effet optique avait lieu sur les bords d'une

cavité creusée par une gouttelette d'acide qui n'avait pu traverser complètement la lame.

On pouvait songer à utiliser des lames absorbant plus de lumière c'est-à-dire colorées par du bleu de méthylène ou de la fluorescéine, mais, sous le microscope, la couleur n'était pas visible, et il n'était pas possible d'autre part de forcer la dose de colorant sans rendre les lames cassantes.

Le problème s'est cependant trouvé résolu par le fait que lorsqu'on regarde des ouvertures dans un microscope illuminé par auto-collimation (lumière réfléchiée) elles apparaissent comme des taches noires sur un fond coloré (vert), les faux trous se montrant au contraire beaucoup plus clairs.

Masticage des lames.—Il fallait pour placer les lames dans l'appareil d'effusion les soutenir par une grille métallique. C'était une simple plaque circulaire de diamètre 2,5 cm. percée de sept trous de 0,18 cm. Les ouvertures de la membrane devaient correspondre aux trous de la grille. Pour assurer cette correspondance on utilisait un jeu de disques A, B et C (figure 2). Le premier A porte deux tenons qui peuvent se loger

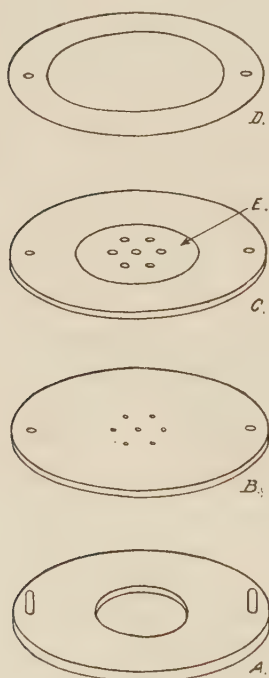


Fig. 2.

dans des trous percés dans les autres disques ainsi que dans l'anneau sur lequel on a formé la lame. Le disque B porte des ouvertures qui reproduisent celles de la grille mais sont un peu plus petites. Le disque C porte la grille engagée à frottement en son centre.

Pour soumettre la lame aux vapeurs acides créant les trous

on la recouvrait du disque B (Anneau D entre A et B). Les trous une fois réalisés on substituait C à B et on mastiquait dans cette position la membrane sur la grille.

Pour ce masticage on a employé deux méthodes. La première (déjà utilisée par M. Holweck) consistait à enduire une face de la grille d'une couche très mince de paraffine avant de la couvrir de la lame. Un poids en forme d'anneau à bords arrondis pressait la lame contre la grille. Le support A soutenant le disque C, la lame et le poids, était lentement chauffé jusqu'à fusion de la paraffine. On laissait refroidir, la lame adhérait à la grille. Il arrivait que des bulles d'air interposées entre la lame et la grille faisaient éclater cette lame lorsqu'on établissait le vide dans l'appareil d'effusion. L'on a alors pratiqué le masticage dans le vide au moyen d'un système de chauffage électrique.

Dans la deuxième méthode, c'est par une solution de celluloïd que s'effectuait le collage. On étalait la solution sur la grille et l'on pressait la lame contre elle. Le joint était alors inattaquable par le benzène, mais sa réussite exigeait plus d'adresse, l'on consommait plusieurs lames avant d'en réussir une.

Mesure de la surface des ouvertures. — On cherchait le diamètre des ouvertures de la lame avec un microscope dont l'oculaire était muni d'un micromètre à vis. On a d'abord, étalonné l'échelle du micromètre en mesurant une largeur de 0,003 cm. sur un micromètre Zeiss possédant une échelle de largeur 0,1 cm. divisée en 100 parties égales.

Craignant des erreurs qui auraient pu provenir d'inégalités dans les divisions, on a comparé plusieurs régions de l'échelle; l'expérience a démontré l'inutilité d'une telle précaution, mais elle nous a indiqué qu'il existait dans le champ de vision une faible différence entre les agrandissements au bord du champ et au centre. On a dans la suite, effectué toutes les mesures dans la partie centrale du champ.

Comme moyenne de 50 mesures on a trouvé qu'une dis-

tance de 0,003 cm. sur le micromètre Zeiss correspondait à 217,4 divisions sur le tambour du micromètre à vis. L'écart moyen d'une seule mesure était 0,8 divisions.

On a mesuré 48 fois le diamètre de chaque ouverture en tournant le micromètre de $\frac{1}{48^e}$ de tour après chaque observation. L'écart moyen d'une seule observation s'élevait, pour les ouvertures ayant un diamètre de 0,002 cm. à 2,2 divisions et pour les ouvertures ayant un diamètre de 0,005 cm. à 2,5 divisions. Ces écarts sont supérieurs à la précision avec laquelle les mesures étaient faites (1,2 divisions). Ceci provient de ce que les courbes qui limitent les ouvertures ne sont pas des cercles parfaits.

Pour calculer la surface des ouvertures, les 48 mesures du diamètre servant de base, on multipliait par $\frac{\pi}{4}$ la moyenne arithmétique des carrés des diamètres.

Il est évident que cette méthode de calcul introduit une erreur dans l'évaluation de la surface. La détermination de la surface est la moins précise de la série des mesures qui entrent dans le calcul des résultats (au moins pour les expériences sur la vapeur d'eau).

Un examen approfondi des différentes sortes d'erreurs qui pouvaient entacher cette détermination nous a conduit à estimer que nous mesurions la surface d'une ouverture avec un écart moyen de 0,4 o/o. Les lames utilisées portaient toutes plusieurs ouvertures; comme il est improbable que toutes les erreurs fussent de même signe dans toutes les déterminations, l'erreur finale était plutôt inférieure à 0,4 o/o.

Cet écart est du même ordre de grandeur que l'erreur trouvée en comparant deux déterminations de la surface d'une série d'ouvertures. Il était de grande importance de s'assurer que la surface des ouvertures ne changeait pas pendant les expériences; pour cela une série complète de mesures a été effectuée sur une lame avant et après l'expérience d'effusion.

La lame portait 12 ouvertures ayant des diamètres compris entre 0,0017 cm. et 0,0023 cm. Les différences exprimées en pour cent entre les deux séries de mesures sont les suivantes :

+ 0,7, + 0,3, + 0,1, + 0,1, — 0,3, — 0,4, — 0,4, — 0,6, — 0,7,
— 0,8, — 1,0 et — 1,0;

moyenne : 0,5 o/o. La différence entre les totaux de ces deux séries n'est que de 0,3 o/o.

CHAPITRE IV

Expériences sur la vapeur d'eau.

L'eau employée avait été soigneusement distillée. Pour éliminer tous gaz dissous on la portait à l'ébullition dans le vide avant de l'introduire dans l'appareil d'effusion. Une série de trois essais à blanc fut effectuée afin de se rendre compte de la perméabilité des lames pour la vapeur d'eau à différentes températures.

Dans ces essais on se servait de lames qui sous le microscope ne montraient aucune ouverture. Pour rendre l'épreuve aussi stricte que possible, les lames avaient été soumises au même traitement que celles employées dans les expériences réelles, à ceci près qu'elles n'avaient pas été exposées à l'acide; ces essais ont montré que dans les limites des erreurs expérimentales il ne passait pas d'eau du tout à travers les lames.

On a effectué deux séries d'expériences sur la vapeur d'eau. On a expérimenté dans la première série sur des ouvertures de l'ordre de 0,002 cm., et dans la deuxième série sur des ouvertures de 0,005 cm. environ. Quatre lames différentes ont été mises en œuvre dans ces essais.

La première lame portait douze ouvertures dont le diamètre variait entre 0,0017 cm. et 0,0023 cm., occupant une surface totale de $3,824 \times 10^{-5}$ cm². Vingt trous perforaient la deuxième lame; leurs diamètres étaient compris entre

0,0018 cm. et 0,0025 cm., leur surface était $6,444 \times 10^{-5} \text{ cm}^2$. La troisième avait une ouverture de 0,004551 cm. de diamètre et une autre de 0,004946 cm. avec une surface totale percée de $3,477 \times 10^{-5} \text{ cm}^2$. Enfin, la quatrième lame portait cinq ouvertures de surface, $1,0676 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$ et de diamètre variant entre 0,0049 cm. et 0,0055 cm.

Résultats. — Les résultats numériques des expériences sur la vapeur d'eau sont donnés sur le tableau I, dans lequel t , représente la température du thermostat, A, la surface des ouvertures, θ , la durée des expériences (en minutes) et G, la quantité de vapeur d'eau condensée (exprimée en grammes).

TABLEAU I

t	A, 10^8	θ	G
°C	cm ²	min.	gr.
41,70	3477,2	517	1,3814
41,70	3824,1	528	1,7254
35,65	3824,1	630	1,3209
35,50	3477,2	508	0,9870
30,05	3477,2	569	0,8158
30,02	3824,1	763	1,1432
25,08	3477,2	621	0,6638
25,00	3824,1	782	0,8027
20,13	10676,0	539	1,2637
19,90	6444,0	738	0,9384
12,28	6444,0	776	0,5861
8,57	10676,0	814	0,9019
8,55	6444,0	840	0,4747
0	10676,0	843	0,4448
40,5	0	890	0,0041
35,0	0	732	0,0010
35,0	0	749	0,0027

Dans ce tableau on ne trouve qu'une seule mesure pour chacune des deux températures 12° et 0°, cela provient de ce que trois de nos lames ont éclaté avant que nous ayons pu faire une seconde mesure. Malheureusement la quatrième

lame, qui restait, n'avait pas un nombre d'ouvertures suffisamment grand pour qu'elle pût servir pour les expériences sur la vapeur d'eau à de basses pressions, mais elle s'est plus tard montrée utile pour une détermination sur la vapeur de benzène.

Pour comparer les valeurs trouvées aux valeurs théoriques, on a dressé des tableaux II, III, IV et V.

TABLEAU II

Diamètres des ouvertures, environ 0,002 cm.				
t	p	G	G_m	G/G_m
41,70	60,56	1,7254	1,1306	1,526
35,65	43,73	1,3209	0,8920	1,481
30,02	31,87	1,1432	0,7943	1,439
25,00	23,88	0,8027	0,5697	1,409
19,90	17,43	0,9384	0,7200	1,303
12,28	10,715	0,5861	0,4713	1,244
8,55	8,353	0,4747	0,4002	1,186

TABLEAU III

Diamètre des ouvertures, environ 0,002 cm.				
t	p	G	G_i	G/G_i
41,70	60,56	1,7254	1,1186	1,004
35,65	43,73	1,3209	1,3562	0,974
30,02	31,87	1,1432	1,2079	0,947
25,00	23,76	0,8027	0,8664	0,907
19,90	17,43	0,9384	1,0951	0,857
12,28	10,715	0,5861	0,7169	0,818
8,55	8,353	0,4747	0,6090	0,780

TABLEAU IV

Diamètre des ouvertures, environ 0,005 cm.				
<i>t</i>	<i>p</i>	<i>G</i>	<i>G_m</i>	<i>G/G_m</i>
41,70	60,56	1,3214	0,9133	1,513
35,50	43,73	0,9870	0,6490	1,523
30,05	31,95	0,8158	0,5397	1,515
25,08	23,88	0,6638	0,4440	1,495
20,13	17,68	1,2637	0,8831	1,431
8,57	8,364	0,9019	0,6437	1,401
0	4,579	0,4448	0,3704	1,201

TABLEAU V

Diamètre des ouvertures, environ 0,005 cm.				
<i>t</i>	<i>p</i>	<i>G</i>	<i>G_i</i>	<i>G/G_i</i>
41,70	60,56	1,3814	1,3884	0,994
35,50	43,73	0,9870	0,9866	1,001
30,05	31,95	0,8158	0,8207	0,994
25,08	23,88	0,6638	0,6752	0,983
20,13	17,68	1,2637	1,3434	0,941
8,57	8,364	0,9019	0,9790	0,921
0	4,579	0,4448	0,5636	0,798

La colonne 4 dans les tableaux II et IV contient les quantités de vapeur d'eau (G_m) qui auraient traversé les ouvertures dans les mêmes conditions expérimentales si l'effusion eût été purement moléculaire et qui, par conséquent, auraient correspondu à l'expression :

$$G_m = \frac{1}{4} \delta \Omega A \tau \text{ (voir page 7)}$$

où δ représente la masse spécifique de la vapeur d'eau saturée à la température du thermostat, Ω la vitesse moyenne

des molécules d'eau à la même température, A la surface des ouvertures, τ le temps.

Les valeurs de Ω ont été évaluées d'après l'expression de Maxwell : $\Omega^2 = \frac{8}{\pi} RT \frac{1}{M}$ (M poids moléculaire).

Les valeurs de la masse spécifique ont été évaluées d'après l'expression de Linde :

$$\frac{1}{\delta} = v = \frac{RT}{p} - (1 + ap) \left[C \left(\frac{373}{T} \right)^5 - D \right]$$

où, si δ est exprimé en grammes par cm^3 et p (la tension de vapeur) en dynes par cm^2 , $R = 4,57$, $a = 2,06 \times 10^{-8}$, $C = 3,1 \times 10^{-5}$, $D = 5,2 \times 10^{-6}$.

On a adopté pour valeurs numériques de p celles qui résultent de la détermination de la tension de vapeur de l'eau par Scheel ⁽¹⁾. Pour montrer que ce mode de calcul est valable nous citons ici un passage du travail de Schule ⁽²⁾.

« On a calculé le volume spécifique entre 0^0 et 50^0 par différentes méthodes.

1° Par la formule de Clapeyron. On a évalué la chaleur latente d'évaporation par interpolation des données expérimentales de Henning ⁽³⁾ (à partir de 30^0) et de Dieterici ⁽⁴⁾ (à 0^0) interpolation qui pouvait se faire en toute certitude. La courbe de Scheel a fourni les valeurs de la tension de vapeur. Les valeurs de dp/dt ont pu être calculées par formation de différences tirées des tables numériques de Scheel, sauf pour la région voisine de 0^0 où on les a déterminées graphiquement.

2° D'après l'équation de Linde, avec, comme base, les valeurs de la pression et de la température données par Scheel pour la limite de saturation.

⁽¹⁾ *Ann. der Physik.*, (4), 31, p. 715 (1910).

⁽²⁾ *Zeitschr. d. Ver. deut. Ing.*, p. 1506 (1911).

⁽³⁾ *Zeitschr. d. Ver. deut. Ing.*, p. 1768 (1909).

⁽⁴⁾ *Wied. Ann.*, 37, p. 504 (1889).

Comme l'écart à la loi d'Avogadro à de basses températures est très faible, même à la limite de saturation, on peut compter sur une très bonne concordance, d'autant plus que l'équation de Linde repose sur la loi d'Avogadro et donne même à des températures au-dessus de 100° et à la limite de saturation, des résultats en bon accord avec les volumes spécifiques trouvés expérimentalement.

3^o Par interpolation graphique des résultats expérimentaux de Batteli ⁽¹⁾.

Ces différentes méthodes conduisent à des résultats bien concordants sauf à 0° ; à cette température l'évaluation du terme dp/dt est plus incertaine et la courbe de Scheel pour dp/dt semble démontrer que la courbure croît vers 0° . Ces faits expliquent la valeur plus élevée du volume spécifique calculée d'après l'équation de Clapeyron; il est difficile de décider quelle est la meilleure de ces deux valeurs ».

Schüle choisissait les valeurs calculées d'après l'équation de Linde.

Nous avons comparé les résultats de ces trois méthodes aux valeurs correspondantes calculées d'après l'équation de Eichelberg ⁽²⁾ et la loi d'Avogadro. La concordance s'est montrée très satisfaisante; les écarts sont inférieurs à 0,3 o/o sauf à 0° où la formule de Clapeyron donne une valeur 8 o/o inférieure aux autres.

La dernière colonne des tableaux II et IV donne le rapport entre les valeurs trouvées pour la quantité de vapeur d'eau qui a passé à travers les ouvertures et les valeurs calculées d'après la formule d'effusion moléculaire.

Les tableaux III et V contiennent dans les colonnes marquées G_i les quantités de vapeur d'eau, qui auraient traversé les ouvertures dans les mêmes conditions expérimentales, si

⁽¹⁾ *Mem. dell' Accad. di Torino*, (2), 41, p. 33 (1891); et (2), 43, p. 1 (1892).

⁽²⁾ *Mitteilungen über Forschungsarbeiten*, Heft 220 (1920).

l'effusion eût été purement isothermique, et qui, par conséquent, correspondraient à la formule :

$$Gi = A\sqrt{\frac{p\delta}{e}} \text{ (voir page 3).}$$

A est la surface des ouvertures, τ la durée de l'effusion, δ la masse spécifique de la vapeur d'eau saturée à la température du bain, p la pression correspondante et e la base des logarithmes népériens. La dernière colonne des tableaux III et V contient le rapport entre les résultats expérimentaux et les valeurs calculées.

CHAPITRE V

Expériences sur la vapeur de benzène.

Benzène employé. — On s'est procuré du benzène exempt de thiophène, et qui ne donnait par conséquent aucune coloration avec l'isatine et l'acide sulfurique. Comme la détermination du point de fusion indiquait la présence de légères impuretés, on a procédé à une purification par cristallisations successives ; l'on a finalement obtenu un liquide de point de fusion bien constant (5°5).

Ce produit soigneusement distillé sur du sodium avait pour point d'ébullition $80^{\circ}1 \pm 0^{\circ}05$ (1).

Dispositions générales. — Pour expérimenter sur la vapeur de benzène nous avons suivi la même marche que pour la vapeur d'eau ; l'affinité du benzène pour la graisse des robinets a cependant nécessité des précautions spéciales pour éviter autant que possible un contact des deux substances. Le benzène qui restait dans l'appareil d'effusion à la fin d'une expérience contenait quand même une faible quantité de graisse dissoute (quelques milligrammes dans 40 cm³

(1) Sous 765 mm.

de benzène), insuffisante toutefois pour causer un abaissement de la tension de vapeur supérieur à 1 0/00.

Lames employées. — Deux lames ont servi dans les expériences sur la vapeur de benzène; la première avait déjà été employée dans les mesures sur la vapeur d'eau; elle portait 12 ouvertures de diamètre compris entre 0,0017 cm. et 0,0023 cm., couvrant une surface de $3,824 \times 10^{-5}$ cm². La deuxième lame avait 4 ouvertures avec une surface totale de $1,593 \times 10^{-5}$ cm², le diamètre des ouvertures variait entre 1,0019 cm. et 0,0026 cm.

Résultats. — Le tableau VI donne les résultats numériques de nos expériences sur la vapeur de benzène, ainsi que ceux des essais témoins.

TABLEAU VI

Diamètre des ouvertures, environ 0,002 cm.			
<i>t</i>	<i>A</i> , 10 ³	θ	<i>G</i>
19,95	1593	408	1,3210
15,04	1593	435	1,1069
10,09	1593	479	0,9637
6,27	3824,1	296	1,1952
20,0	0	604	0,0031
16,4	0	623	— 0,0011
12,7	0	615	0,0024

Nous gardons la même notation que pour la vapeur d'eau.

Calcul de la masse spécifique. — Comme les propriétés physiques de la vapeur de benzène n'ont pas été le but de recherches aussi nombreuses que celles de la vapeur d'eau et que les données expérimentales sur le benzène diffèrent entre elles, il est plus difficile de choisir convenablement les valeurs de la tension de vapeur et les résultats calculés d'après ces valeurs sont plus incertains.

La littérature donne quatre séries d'expériences qui paraissent

sent à peu près de même valeur, les mesures de Regnault ⁽¹⁾, Young ⁽²⁾, Mangold ⁽³⁾ et Woringer ⁽⁴⁾.

On donne ordinairement la préférence aux valeurs corrigées de Young. Elles sont représentées par l'expression :

$$\log_{10} p = a + b\alpha^t + c\beta^t$$

ou, si p est la tension de vapeur (en millimètres de mercure) $a = -8,518142$; $b = 12,126708$; $c = -2,184666$; $\log \alpha = 0,0001302029$; $\log \beta = \overline{1},99589589$; et t température en degrés centigrades.

Nous avons calculé le volume spécifique par deux méthodes :

1° Par la formule de Clapeyron ;

2° Par la loi d'Avogadro.

Fletcher et Tyrer ⁽⁵⁾ ont déterminé la chaleur latente d'évaporation du benzène, et leurs résultats sont très bien représentés par la formule suivante :

$$\lambda = 107,51 - 0,1615 t$$

Le terme dp/dt dans la formule de Clapeyron pouvait être déterminé par intégration de la formule de Biot avec les constantes données ci-dessus.

L'accord est bon entre les résultats de ces deux méthodes de calcul, la différence restant inférieure à l'erreur expérimentale de la détermination de la tension de vapeur.

Les résultats de nos expériences sur l'effusion de la vapeur de benzène figurent dans le tableau VII en regard des valeurs théoriques relatives à l'effusion moléculaire, et dans le tableau VIII en regard des nombres correspondant à l'écoulement isothermique.

(1) REGNAULT. *Rel. des exp.*, 2, p. 416.

(2) *Journ. Chem. Soc.*, 55, p. 486 (1889).

(3) *Wiener Ber.*, 102 (IIa), p. 1078 (1893).

(4) *Zeitschr. f. phys. Chem.*, 34, p. 257 (1900).

(5) *Journ. Chem. Soc. London*, 103, p. 517 (1913).

TABLEAU VII

Diamètre des ouvertures, environ 0,002 cm.				
<i>t</i>	<i>p</i>	<i>G</i>	<i>G_m</i>	<i>G/G_m</i>
19,95	74,48	1,3210	0,8762	1,508
15,04	58,64	1,1069	0,7357	1,504
10,09	45,64	0,9637	0,8384	1,510
6,27	37,45	1,1952	0,7822	1,525

TABLEAU VIII

Diamètre des ouvertures, environ 0,002 cm.				
<i>t</i>	<i>p</i>	<i>G</i>	<i>G_i</i>	<i>G/G_i</i>
19,95	74,48	1,3210	1,3310	0,993
15,04	58,64	1,1069	1,1190	0,988
10,09	45,64	0,9637	0,9720	0,991
6,27	37,45	1,1952	1,1900	1,004

CHAPITRE VI

Expériences sur la vapeur de tétrachlorure
de carbone.

On a fractionné du tétrachlorure de carbone pur commercial jusqu'à obtention d'un produit de point d'ébullition constant 76°85 (763 mm.).

Nous nous sommes servi pour cette série d'expériences de la même lame que pour les mesures sur la vapeur de benzène. Elle portait quatre ouvertures d'un diamètre moyen de 0,00224 cm., leur surface totale étant $1,593 \times 10^{-5}$ cm².

Des déterminations de la tension de vapeur du tétrachlo-

rure de carbone ont été faites par Regnault ⁽¹⁾, Young ⁽²⁾ et Rex ⁽³⁾.

Elles ont abouti à l'expression :

$$\log_{10} p = a + bx^t + c\beta^t \quad (4)$$

où la tension p est exprimée en millimètres de mercure.

$a = -1,50723$, $b = 5,202458$, $c = -2,175663$ $\log \alpha = 0,00026855$, $\log \beta = 1,9955685$ et t température en degrés centigrades.

La masse spécifique de la vapeur saturée a été calculée d'après la loi d'Avogadro.

Le tableau IX donne les résultats numériques des expériences d'effusion, ainsi que ceux des essais témoins.

Ces valeurs sont dans le tableau X comparées aux nombres théoriques relatifs à l'effusion moléculaire et dans le tableau XI aux chiffres qui se rapportent à l'écoulement isothermique.

TABLEAU IX

t	$A, 10^8$	θ	G
14,77	1593	302	1,3011
8,05	1593	403	1,3003
0	1593	603	1,2555
15,0	0	720	0,0020
15,0	0	600	0,0017

TABLEAU X

Diamètre des ouvertures, environ 0,902 cm.				
t	p	G	G_m	G/G_m
14,77	70,14	1,3011	0,8640	1,506
8,05	51,37	1,3003	0,8543	1,523
0	33,08	1,2555	0,8341	1,505

⁽¹⁾ *Rel. des exp.*, 2, p. 429

⁽²⁾ *Journ. Chem. Soc., London*, 59, p. 911 (1891).

⁽³⁾ *Zeitschr. f. phys., Chem.*, 55, p. 358 (1906).

⁽⁴⁾ *Tables annuelles de constantes et données numériques*, vol. I, p. 79 (1910).

TABLEAU XI

Diamètre des ouvertures, environ 0,002 cm.				
t	p	G	G_i	G/G_i
14,77	75,14	1,3011	1,313	0,991
8,05	51,37	1,3003	1,299	1,001
0	33,08	1,2555	1,269	0,990

CHAPITRE VII

Expériences sur la vapeur de monochlorobenzène.

On a distillé du monochlorobenzène pur commercial jusqu'à obtention d'un produit de point d'ébullition constant (132°0 sous 760 mm.).

La lame employée dans cette série d'expériences portait onze ouvertures de diamètre compris entre 0,0016 cm. et 0,0021 cm. et de surface totale $3,7701 \times 10^{-5}$ cm².

La tension de vapeur du chlorobenzène a été déterminée par Young ⁽¹⁾. Les valeurs employées dans les calculs correspondent à la forme de Biot ⁽²⁾ :

$$\log_{10} p = a + b\alpha^t + c\beta^t$$

où p (tension de vapeur) est exprimée en millimètres de mercure, $a = 7,335144$, $b = 4,752997$, $c = -2,185947$, $\log \alpha = 1,99933772$, $\log \beta = 1,99556851$, et t température en degrés centigrades.

La masse spécifique de la vapeur saturée a été calculée d'après la loi d'Avogadro.

⁽¹⁾ *Journ. Chem. Soc. London*, 55, p. 486 (1889).

⁽²⁾ *Tables annuelles de constantes et données numériques*, vol. I, p. 79 (1910).

Le tableau XII contient les données numériques de nos expériences d'effusion ainsi que les résultats des essais à blanc.

Les valeurs trouvées sont dans le tableau XIII comparées aux chiffres théoriques relatifs à l'effusion moléculaire, et dans le tableau XIV aux nombres qui se rapportent à l'écoulement isothermique.

TABLEAU XII

t	$A.10^8$	h	G
39,01	3270,1	611	1,5410
31,19	3270,1	624	1,0488
20,25	3270,1	790	0,6920
35,6	0	841	0,0027
37,9	0	779	0,006

TABLEAU XIII

Diamètre des ouvertures, environ 0,002 cm.				
t	p	G	G_m	G/G_m
39,01	24,46	1,5410	1,0260'	1,502
31,19	16,26	1,0488	0,7063	1,485
20,25	8,89	0,6920	0,4975	1,391

TABLEAU XIV

Diamètre des ouvertures, environ 0,002 cm.				
t	p	G	G_i	G/G_i
39,01	24,46	1,5410	1,5620	0,987
31,19	16,26	1,0488	1,0740	0,977
20,25	8,89	0,6920	0,7565	0,913

CHAPITRE VIII

On a vu dans les quatre chapitres précédents les résultats de nos expériences sur différentes vapeurs. Nous allons maintenant les comparer et les discuter.

Discussion des résultats obtenus avec la vapeur d'eau. — Les tableaux II et III montrent que lorsqu'on opère à une pression d'environ 60 mm. les nombres trouvés correspondant à ceux que l'on calcule d'après la formule d'écoulement isothermique. Pour des pressions inférieures à 60 mm. le rapport G/G_m décroît et les valeurs obtenues tendent vers celles que l'on calcule par la formule relative à l'effusion moléculaire.

Cela veut dire que, dans la région des pressions inférieures à 60 mm., l'effusion n'est ni purement moléculaire ni purement isothermique.

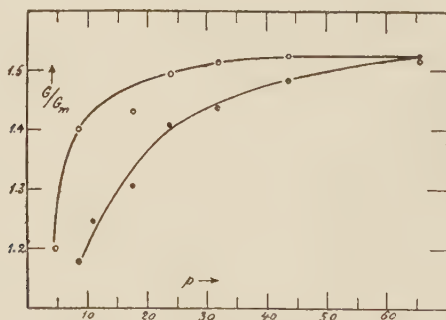


Fig. 3.

Une conclusion analogue se dégage des tableaux IV et V ; seulement la limite inférieure pour l'effusion isothermique est ici située entre 24 et 32 mm.

Si, pour les deux séries d'expériences, on représente graphiquement les valeurs de G/G_m en fonction de la pression (fig. 3) on obtient deux courbes de forme analogue.

Il n'y avait qu'une seule différence dans les conditions expérimentales de ces deux séries de mesures ; l'on n'employait pas des ouvertures de même diamètre. Il devient dès lors évident que le rapport G/G_m est fonction, non seulement de la pression, mais aussi du diamètre de l'ouverture par laquelle s'effectue l'effusion.

On est ainsi amené à essayer une représentation graphique de G/G_m en portant en abscisses le produit de la pression par le diamètre des ouvertures (fig. 4) ; on trouve que les deux courbes coïncident.

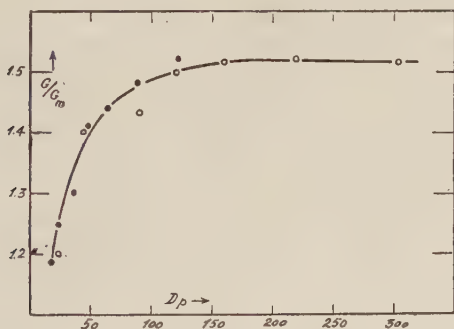


Fig. 4.

Discussion des chiffres obtenus avec le benzène. — Il résulte du tableau VIII que l'effusion des vapeurs de benzène à des pressions comprises entre 37 et 75 mm. est très bien représentée par la formule de l'écoulement isothermique. Cela ne prouve pas cependant qu'une égalisation complète de température se fasse entre le jet gazeux et le milieu extérieur. Comme le rapport, entre les chaleurs spécifiques de la vapeur de benzène à pression constante et à volume constant, est très voisin de l'unité (savoir 1,105) la différence entre les valeurs calculées d'après la formule d'écoulement isothermique et d'après celle d'écoulement adiabatique n'est que de 1,7 o/o. Ce chiffre est supérieur à la précision des

expériences sur la vapeur de benzène mais un écart provenant d'une effusion moitié adiabatique, moitié isothermique ne peut pas être reconnu avec certitude.

Si l'on compare les valeurs de G/G_m pour la vapeur de benzène à la pression de 37 mm., aux valeurs correspondantes pour la vapeur d'eau (voir le tableau III), on voit que le nombre relatif au benzène n'a aucune tendance à s'écarter de l'écoulement isothermique, contrairement à ce qui arrive pour la vapeur d'eau, qui présente un écart d'environ 5 o/o.

Résultats fournis par le tétrachlorure de carbone. — Ce que nous avons dit de la vapeur de benzène peut être répété pour la vapeur de tétrachlorure de carbone; à la plus haute pression employée, aucun signe d'effusion adiabatique n'a pu être reconnu avec certitude et à la pression la plus basse, le rapport G/G_m garde sa valeur maximum, contrairement à ce qui se passe pour la vapeur d'eau pour laquelle, à la même pression le rapport tombe à 1,44. Cette divergence ne peut s'expliquer par une différence entre les diamètres des ouvertures employées, puisque l'on a effectué avec la même lame, l'expérience sur la vapeur de benzène à 6°27 (où la différence est la plus grande) et l'expérience correspondante sur la vapeur d'eau. Dans les trois autres expériences sur la vapeur de benzène, ainsi que dans celles sur la vapeur de tétrachlorure de carbone, on s'est servi d'une autre lame mince. Les ouvertures dans cette lame étaient un peu plus grandes que dans les lames mentionnées ci-dessus, mais même en tenant compte de ce fait une différence assez appréciable subsiste.

Les expériences sur les vapeurs de benzène et de tétrachlorure de carbone ne pouvaient être faites facilement à des températures plus basses que celles déjà essayées. La limite inférieure de l'effusion isothermique pour ces deux vapeurs reste donc indéterminée.

Essais sur le monochlorobenzène. — Pour obtenir cette limite inférieure de l'effusion isothermique pour une autre

substance que l'eau, on a commencé une série d'expériences sur la vapeur de monochlorobenzène.

Après trois de ces expériences, un accident survint qui mit la dernière lame mince hors d'usage. Malgré de nombreux essais on n'a pu repréparer une nouvelle lame convenable. Les expériences ont été, par conséquent, arrêtées à ce point.

Les trois mesures faites montrent quand même, que la limite inférieure d'écoulement isothermique est située entre 25 et 15 mm.

Comparaison avec les résultats de Knudsen. — Knudsen ⁽¹⁾ a trouvé dans ses expériences sur l'oxygène, l'hydrogène et le gaz carbonique, que les écarts de l'effusion moléculaire commencent à se faire sentir quand le rapport D/L_m atteint une valeur de 0,1, D étant la plus grande dimension de l'ouverture et L_m le libre parcours moyen des molécules à la pression moyenne des deux récipients.

Pour la vapeur de mercure la valeur limite obtenue par Knudsen ⁽²⁾ pour D/L_m semble être deux ou trois fois plus grande que pour les gaz. Il faut remarquer cependant que pour calculer le libre parcours moyen relatif à la vapeur de mercure, il était nécessaire d'extrapoler jusqu'à une température de 40°, une formule pour la viscosité établie entre 273° et 380°.

Pour l'effusion des gaz dans le vide la formule de l'écoulement isothermique, ne peut pas être employée à des pressions où D/L_a est supérieur à une valeur comprise entre 15 et 20, L_a étant le libre parcours moyen à la pression du récipient d'où sort le gaz. Pour la vapeur de mercure cette limite est difficile à déterminer d'après les expériences de Knudsen ; il semble pourtant que la limite soit située entre des valeurs de D/L_a égales à 10 et 16.

Représentation graphique des résultats. — Les résultats

(1) *Ann. der Physik*, (4), 28, p. 999 (1909).

(2) *Ann. der Physik*, (4), 29, p. 184 (1909).

de nos expériences ainsi que ceux de Knudsen sont représentés graphiquement dans la figure 5. Le terme D/L_a est porté en abscisses et le rapport G/G_m en ordonnées. A partir d'une valeur de D/L_a égale à 30, on a changé l'échelle des abscisses afin de permettre d'avoir sur une même figure toutes les valeurs expérimentales, tout en représentant avec

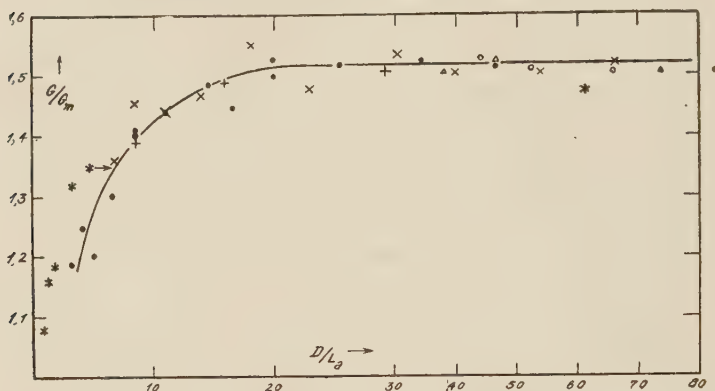


Fig. 5.

précision la région la plus intéressante de la courbe. Ce mode de représentation ne déforme pas la courbe, la partie dans laquelle se fait le changement étant une droite horizontale.

Pour permettre de distinguer les différentes séries de mesures, on les a différenciées par les signes suivants, correspondant :

- Les points noirs, à nos expériences sur la vapeur de H^2O .
 Les points blancs (o) — — — — — C^6H^6 .
 Les triangles — — — — — CCl^4 .
 Les croix droites (+) — — — — — C^6H^5Cl .
 Les croix inclinées (×) aux expériences de Knudsen sur O^2 .
 Les astériques (*) — — — — — sur
 la vapeur de Hg.
 Calcul du libre parcours moyen. — Le libre parcours

moyen L_t (à la température t et à la pression p) a été calculé d'après l'expression de Maxwell :

$$L_t = cp\mu_t\Omega_t$$

Ω_t vitesse moyenne des molécules à t^0

μ_t viscosité du gaz à la même température

C constante

Deux des termes (Ω_t et p) du second membre de cette équation sont bien connus, la précision avec laquelle le libre parcours moyen se trouve évalué dépend alors de l'approximation obtenue dans la détermination de μ_t .

Les valeurs numériques employées dans nos calculs ont été tirées des tables de Landolt-Börnstein ⁽¹⁾.

On y remarque un très bon accord entre les diverses déterminations sur l'oxygène et sur la vapeur d'eau. Ceci permet de calculer le libre parcours moyen pour ces deux substances avec une précision de quelques centièmes.

Pour la vapeur de benzène, à des températures supérieures à 20^0 , les écarts sont très importants, mais les résultats de Schumann et de L. Meyer ayant été l'objet de sévères critiques ⁽²⁾, nous n'avons employé que les valeurs données par Rappenecker et par Puluj. Dans la région de 0^0 à 20^0 , l'accord entre les résultats de Puluj et ceux de Schumann est meilleur et le libre parcours moyen peut se calculer avec une précision satisfaisante.

La formule $\mu_t = 1620 (1 + 0,003665 t)^{1,6} \times 10^{-7}$ représente les résultats obtenus par Kock ⁽³⁾ sur la vapeur de mercure entre 273^0 et 380^0 . Noyes et Goodwin ⁽⁴⁾ ont mesuré à 357^0 le rapport de la viscosité de cette vapeur à celle de l'hydrogène. Prenant alors pour la viscosité de l'hydrogène le nombre calculé au moyen d'une expression donnée par

(1) LANDOLT-BÖRNSTEIN. *Physikalisch-chemische Tabellen*. Berlin (1912), Tableau 39.

(2) BRILLOUIN. *Leçons sur la viscosité des liquides et des gaz*, partie II, Paris, 1907.

(3) *Wied. Ann.*, 19, p. 857 (1883).

(4) *Phys. Rev.*, 4, p. 207 (1896).

Kamerling Onnes ⁽¹⁾ on arrive pour la viscosité de la vapeur de mercure (à 357°) à la valeur 5610×10^{-7} . A la même température la formule de Kock donne 6170×10^{-7} . Il n'est malheureusement pas possible de vérifier la formule de Kock pour des températures plus basses, les données expérimentales faisant défaut. Les recherches les plus récentes sur la viscosité de l'hélium et de l'hydrogène ont établi la formule suivante, valable dans un grand intervalle de température :

$$\mu_T = KT^n$$

avec pour l'hydrogène $n = 0,695$ et pour l'hélium $n = 0,647$.

Rappenecker ⁽²⁾ a trouvé pour huit vapeurs organiques que la même expression s'appliquait en prenant $n = 1,1$.

On peut mettre à son tour la formule de Kock sous la forme :

$$\mu_T = KT^{1,6}$$

L'exposant 1,6 est anormalement élevé, aucune autre des vapeurs étudiées n'en possède un aussi fort.

Si par ailleurs l'on compare la formule de Sutherland ⁽³⁾ :

$$\mu_T = \frac{KT^{1,5}}{T + C} \quad \text{à} \quad \mu_T = KT^n$$

on voit que, même pour $c = \infty$, n ne pourra pas dépasser 1,5. Il est vrai que cette critique perd une partie de sa valeur, puisque Kamerling Onnes a récemment montré que la formule de Sutherland ne saurait s'appliquer à de très basses températures. Reinganum ⁽⁴⁾ a d'autre part donné pour la

⁽¹⁾ *Comm. Leyden*, n° 134 a et 134 b (1913).

⁽²⁾ *Zeitschr. für physikal. Chemie*, 72, p. 695 (1910).

⁽³⁾ *Phil. Mag.*, (5), 36, p. 507 (1893).

⁽⁴⁾ *Ann. der Physik.*, (4), 10, p. 340 (1903).

La formule de Reinganum est :

$$\mu_T = \frac{KT^{0,5}}{e^{\frac{c'}{T}}},$$

K et c' constantes.

RAPPENECKER donne (*loc. cit.*) encore une expression déduite

viscosité, à partir de la théorie cinétique des gaz, une relation qui permet à la température une influence plus grande que celle qui correspond à $T^{1,5}$.

C'est l'expression de Kock que nous avons employée pour calculer le libre parcours moyen de la vapeur de mercure.

Pour la vapeur de tétrachlorure de carbone Steudel ⁽¹⁾ donne pour μ la valeur 1950×10^{-7} à $76^{\circ}7$.

A ce nombre s'applique cette même critique qui nous a empêché de tenir compte des déterminations de L. Meyer sur la vapeur de benzène. Ces dernières fournissent des valeurs qui à 80° sont de 40 à 50 o/o trop fortes mais qui, à des températures ordinaires ($0^{\circ} - 20^{\circ}$) correspondent assez bien aux déterminations d'autres chercheurs. Il devait donc être possible d'arriver à une assez bonne valeur de la viscosité à 0° en partant d'une mesure à 80° et en lui appliquant au lieu de $\mu_T = KT^{1,1}$ l'expression $\mu_T = KT^{1,5}$ qui concorde à peu près avec toutes les déterminations de Meyer et de Schumann.

On a alors pour la vapeur de tétrachlorure de carbone à 0° .

$$\mu = 1950 \left(\frac{273}{350} \right)^{1,5} \times 10^{-7} = 1343 \times 10^{-7}.$$

Faute de données expérimentales, une évaluation du libre parcours moyen à partir de la viscosité n'est pas possible dans le cas de monochlorobenzène.

Afin d'obtenir une indication sur l'ordre de grandeur du libre parcours moyen de sa vapeur, on peut songer à utiliser

d'une courbe donnée par Langevin pour le coefficient de température dans les diffusions :

$$\mu_T = \frac{KT^{0,5}}{1 + \frac{a}{\sqrt{T}}} e^{-b/\sqrt{T}},$$

K , a et b constantes.

⁽¹⁾ *Wied. Ann.*, 16, p. 368 (1882).

la relation suivante, entre le libre parcours moyen (L) et le diamètre des molécules (σ) :

$$L = \frac{1}{\sqrt{2}n\pi\sigma^2\left(1 + \frac{C}{T}\right)} \quad (\text{Sutherland}) \quad (1)$$

n nombre des molécules contenues dans l'unité de volume,

T température absolue,

C constante de Sutherland.

Considérons deux vapeurs dont les molécules ont pour libre parcours moyen L_1 et L_2 et pour diamètres σ_1 et σ_2 on a alors :

$$\frac{L_1}{L_2} = \left(\frac{\sigma_2}{\sigma_1}\right)^2 \frac{T + C_2}{T + C_1}.$$

Nous n'avons pu dans le cas du monochlorobenzène évaluer le diamètre des molécules qu'au moyen des données expérimentales sur son état critique.

D'après van der Waals

$$\sigma^3 = kb$$

k constante

b constante b de la formule de van der Waals ⁽²⁾

Pour deux gaz différents on a alors :

$$\left(\frac{\sigma_1}{\sigma_2}\right)^3 = \frac{b_1}{b_2}.$$

En portant dans l'expression précédente, il vient :

$$\frac{L_1}{L_2} = \left(\frac{\sigma_2}{\sigma_1}\right)^{\frac{2}{3}} \frac{T + C_2}{T + C_1}.$$

En employant pour L et pour C les valeurs déterminées par Rappenecker ⁽³⁾, et pour b les valeurs expérimentales de Young ⁽³⁾, on arrive par cette formule à de très bons résultats

(1) *Phil. Mag.*, 36, p. 507 (1883).

(2) Formule de van der Waals.

$$\left(p - \frac{a}{v^2}\right)(v + b) = RT.$$

(3) *Zeitschr. für physikal. Chemie*, 72, p. 695 (1910).

pour les vapeurs de benzène, d'acétone, d'alcool et d'isopentane.

La constante (C) de Sutherland n'est pas connue pour la vapeur de monochlorobenzène. Fisher ⁽¹⁾ a montré que pour beaucoup de gaz le rapport $\frac{T_c}{C}$ ⁽²⁾ est à peu près égal à 1,15.

Pour les vapeurs de benzène, d'acétone, d'acétate de méthyle ce rapport est compris entre 0,80 et 0,84; pour l'isopentane, il vaut 0,92. L'utilisation de la valeur 0,82 conduit pour le monochlorobenzène, à une valeur de C égale à 825 et pour le libre parcours moyen de ce gaz à 20° à une valeur de 215×10^{-8} .

Discussion des résultats sur le graphique. — La figure 5 montre comment les résultats de nos expériences sur quatre liquides (eau, benzène, tétrachlorure de carbone et monochlorobenzène) et ceux de Knudsen sur l'oxygène se groupent autour d'une même courbe ⁽³⁾, qui représente G/G_m en fonction du rapport D/L_a . Les points relatifs à la vapeur de mercure étudiée par Knudsen ne se placent pas sur la courbe, mais sont plus voisins de la région correspondant à l'écoulement isothermique.

Rapprochons ce résultat du fait observé par Knudsen que pour la vapeur de mercure la région de l'effusion moléculaire a des limites plus élevées que pour les autres gaz, nous voyons que la région de l'effusion mixte est beaucoup moins étendue. Nous devons signaler toutefois que, dans les expériences de

⁽¹⁾ *Dublin Proc.*, 12, p. 374 (1910).

⁽²⁾ T_c température critique

⁽³⁾ Par suite d'incertitude sur les valeurs calculées pour le libre parcours moyen on ne saurait attacher trop d'importance au fait que les points relatifs aux chlorobenzène se placent bien sur la courbe. Il faut d'ailleurs tenir compte de ce que les nombres trouvés par la vapeur d'eau semblent plus fidèlement représentés en fonction de Dp qu'en fonction de $\frac{Dp}{L_{760}}$ (L_{760} libre parcours moyen sous une pression de 760 millimètres de mercure et à t^0).

Kaudsen sur la vapeur de mercure, les ouvertures n'avaient pas un diamètre du même ordre de grandeur que dans les expériences sur les gaz et les autres vapeurs. De là provient peut-être la divergence. Il reste donc un doute sur la forme de l'expression de G/G_m en fonction du diamètre des ouvertures et du libre parcours moyen des molécules. Il est au contraire bien prouvé que la loi de Graham n'est pas applicable dans la région de l'effusion mixte, à l'inverse de ce qui a lieu dans la région de l'effusion moléculaire et dans la région de l'écoulement isothermique, où la loi de Graham s'applique rigoureusement.

RÉSUMÉ

Nous avons dans ce mémoire exposé les résultats d'expériences d'effusion sur quatre vapeurs : eau, benzène, tétrachlorure de carbone et monochlorobenzène.

Une effusion effectuée dans le vide à travers de petites ouvertures en paroi mince peut présenter différentes formes :

1° Au voisinage de la pression atmosphérique l'écoulement s'effectue adiabatiquement ;

2° A des pressions plus basses on rencontre l'écoulement isothermique ;

3° A de très basses pressions l'effusion devient moléculaire (voir page 7).

Les régions où se produisent ces différentes formes d'écoulement se trouvent séparées par des zones d'effusion mixte.

Nos recherches portent sur la région de l'écoulement isothermique et la partie supérieure de la zone d'effusion mixte.

1° Nous avons pour l'étude de l'effusion donné une méthode qui paraît fournir des nombres plus précis que les méthodes antérieures ;

2° Pendant la mise au point de cette méthode nous avons développé un procédé pour l'obtention de fines ouvertures

dans des lames extrêmement minces et pour la mesure précise de la surface de ces ouvertures. Nous avons indiqué en détail ce procédé dans l'espoir qu'il pourra être utile à d'autres chercheurs ;

3⁰ Nous avons, pour les quatre vapeurs, réalisé, les conditions de l'écoulement isothermique et trouvé un très bon accord entre les valeurs expérimentales et les vapeurs calculées ;

4⁰ Nous avons déterminé la limite inférieure de la région d'écoulement isothermique pour la vapeur d'eau et pour la vapeur de monochlorobenzène. En ce qui concerne la vapeur d'eau nous avons étudié l'influence du diamètre des ouvertures sur cette limite et trouvé que la pression limitée est inversement proportionnelle au diamètre. Les expériences sur le monochlorobenzène nous ont conduit à préciser que la limite en question est située à une pression où le rapport du diamètre des ouvertures au libre parcours moyen est de l'ordre de 20 ;

5⁰ Nous avons exploré la partie supérieure de la zone d'effusion mixte, située entre la région d'effusion moléculaire et la région d'écoulement isothermique ; nous avons trouvé que le rapport G/G_m est une fonction de D/L_a et nous avons construit la courbe correspondante.

Nos résultats sont en bon accord numérique avec ceux de Knudsen relatifs à l'oxygène et concordent qualitativement avec ceux qui se rapportent à la vapeur de mercure ;

6⁰ De tout ce qui précède, nous pouvons tirer la conclusion suivante : l'écoulement dans le vide de deux substances prises à l'état gazeux et qui ont des libres parcours moyens différents s'effectue, dans les mêmes conditions expérimentales, avec des vitesses différentes lorsque le rapport du diamètre au libre parcours moyen est pour une, au moins des deux substances, compris entre 0,1 (Knudsen) et une valeur de l'ordre de 20.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Pellicules liquides monomoléculaires.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 16 juin 1923.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

M. MOLLIARD.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris.

P. APPELL.

SORTI DES PRESSES DE
L'IMPRIMERIE BARNÉOUD

== A LAVAL ==

